

J. 59-89360, May 25, 1964, PREPARATION OF CATHARANTHUS DYE, MASAO
NISHIKURI, et al., CO2B 5462

59 89360 L105 3 of 4

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the titled dye, in high quality and yield, by carrying out the alkylation of an isoindoline derivative with a sulfonic acid ester in an inert solvent in the presence of potassium carbonate and a quaternary ammonium compound.

CONSTITUTION: The anthraquinone dye of formula is prepared by the alkylation of 1-oxo-6-imino-4,7-diamino-5,6-phthaloylisoindoline with a sulfonic acid ester compound of formula 6 SO₂sub.3 R (R is phenyl or tolyl, R is alkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, aryloxyalkyl, alkyl, butyl, etc.) in an inert solvent (e.g., benzene, toluene, alcohol, etc.) in the presence of potassium carbonate as an acid acceptor and a quaternary ammonium compound (e.g., tetramethyl ammonium chloride) as a catalyst.

NOTES: Applicability for the dyeing of polyacetal fiber in steam atmosphere.

59 89360 L105 3 of 4

color.

19 日本国特許庁 (JP)

11 特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭59-89360

51 Int. Cl.³
C 09 B 5 62

識別記号

庁内整理番号
6464-4H

43 公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

54 アントラキノン系染料の製造法

72 発 明 者 小林公行

大阪市此花区春日出中3丁目1
番98号住友化学工業株式会社内

21 特 願 昭57-198389

22 出 願 昭57(1982)11月11日

71 出 願 人 住友化学工業株式会社

72 発 明 者 西栗正夫

大阪市東区北浜5丁目15番地

大阪市此花区春日出中3丁目1
番98号住友化学工業株式会社内

74 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アントラキノン系染料の製造法

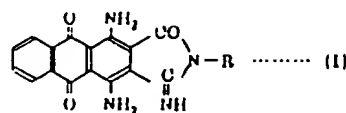
2. 特許請求の範囲

- (1) 1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを不活性溶媒中、炭酸カリウムおよび第4級アンモニウム化合物の存在下、一般式(II)



(式中、Aはフェニル基またはトリール基、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基またはフルフリル基を表わす。)

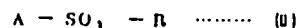
で示されるスルホン酸エステル化合物と反応させることを特徴とする一般式(II)



(式中、Rは前記の意味を有する)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

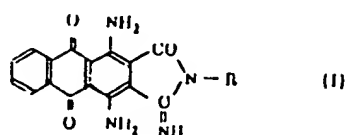
- (2) 1,4-ジアミノアントラキノ-2,8-ジニトリルをアルコール類を含む不活性溶媒中、苛性アルカリと反応させて、1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンとし、引き続き炭酸カリウムおよび第4級アンモニウム化合物の存在下、一般式(II)



(式中、Aはフェニル基またはトリール基、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基または

（ソルフリル基を抜く。）

で示されるスルホン酸エステル化合物と反応させることを特徴とする一般式(II)



〔式中、Rは前記の意味を有する〕

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

8. 発明の詳細な説明

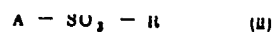
本発明は、アントラキノン系染料の改良された製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明はアントラキノン系染料を工業的に高品質、高収率で得る改良製造方法を提供するものである。

従来1-オキソ-8-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン（以後、イソインドリンと略す）のアルキル化によるアントラキノン系染料の合成方法としては、不活性溶媒中でイソインドリンをアルキル化す

収率がせいぜい80%前後である。1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリルから合成する特開昭49-72830号の方法は収率が低く、特開昭51-41735号の方法は80~85%とかなり収率が改良されているが、なお不十分である。

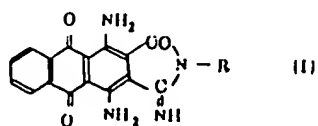
本発明者らは、イソインドリンのアルキル化によるアントラキノン系染料を収率よく合成する方法を鋭意検討した結果、イソインドリンを不活性溶媒中でスルホン酸エステル化合物と反応させる際、脱酸剤として炭酸カリウム、触媒として第4級アンモニウム化合物を併用使用すると、反応が低温でスムーズに進み、その結果として不純物の生成が少なく、収率が90~98%と従来に比べて大きく向上することを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、1-オキソ-8-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを不活性溶媒中、炭酸カリウムおよび第4級アンモニウム化合物の存在下、一般式(II)

る方法（特公昭41-3712）、その改良製造法として少量の水存在下にアルキル化する方法（特公昭56-27542）、また、アルキル化剤としてハロゲン化アルキルを使用し、第4級アンモニウム塩の存在下アルキル化する方法（特開昭51-182219）が知られている。また、1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリルから前記染料を合成する方法としては、アルカリ金属水酸化物とアルキル化剤の存在下、一価または多価アルコール溶媒中で合成する方法（特開昭49-72830）、炭酸カリウムとアルキル化剤の存在下、メロソルブ溶媒中で合成する方法（特開昭51-41735）が知られている。しかしながら、特公昭41-3712号の方法については、収率が低く、特公昭56-27542号の方法では収率が75~85%とかなり改良されているが、なお不十分であり、また使用するアルキル化剤がイソインドリンに対して8~5モル比とかなり多い。特開昭51-182219号の方法についても、



〔式中、Aはフェニル基またはトリール基、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリーロキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基またはフルフリル基を抜く。〕

で示されるスルホン酸エステル化合物と反応させるか、あるいは、1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリルをアルコール類を含む不活性溶媒中、苛性アルカリと反応させて1-オキソ-8-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンとし、引き続き炭酸カリウムおよび第4級アンモニウム化合物の存在下、前記一般式(II)で示されるスルホン酸エステル化合物と反応させることを特徴とする一般式(II)



(式中、Rは前記の意味を有する)

で示されるアントラキノン系染料の合成法である。

本発明によれば、従来法に比べて高品質、高収率で一般式(II)で示されるアントラキノン系染料を製造することができる。

本発明で用いる不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、アルコール類、エーテル類、ピリジンなどがあげられる。また、反応時少量の水を含んでいてもよい。

第4級アンモニウム化合物としては次のものが例示される。

テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、トリ-n-ブチルエチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、テトラエチルアンモニウムエ

チル硫酸塩等の低級アルキル4級アンモニウム化合物、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド等の高級アルキル4級アンモニウム化合物

トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のトリアルキルベンジルアンモニウム化合物

N-メチルピリジニウムクロリド、N-エチルピリジニウムクロリド、N-ブチルピリジニウムクロリド、N-ラウリルピリジニウムクロリド、N-ステアリルピリジニウムクロリド等のN-アルキルピリジニウム化合物およびN-アルキルピコリニウム化合物、前記化合物に対応する硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩あるいはそれらの混合物。

工業的にはトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等のトリアルキルベンジルアンモニウム

化合物、あるいはテトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド等の低級アルキル4級アンモニウム化合物が好ましく用いられる。

第4級アンモニウム化合物の使用量は、イソインドリンに対し、0.5-1.5重量%が適当である。

炭酸カリウムの使用量はイソインドリンに対し、0.5-2モル比が適当である。

本発明において、不活性溶媒の使用量はイソインドリンに対し、5-10重量%が適当である。

一般式(II)で表わされるスルホン酸エステル化合物としては、たとえば、Rとして次の置換基を有するベンゼンスルホン酸もしくはp-トルエンスルホン酸エステル化合物があげられる。

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、アリル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル

ル基、オクチルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、シクロヘキシル基、フェノキシエチル基、ベンジル基、フェニル基、ベンジルオキシエチル基、フェニルオキシエチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基、フルフリル基、

スルホン酸エステル化合物の使用量は、イソインドリンに対し1-2モル比、好ましくは1.2-1.6モル比である。

本発明において、アルキル化における反応温度は50-120℃好ましくは60-100℃である。反応時間は30分-15時間、通常1-8時間で完結する。

反応終了後、冷却し、そのままあるいはメタノール等の溶媒で希釈した後ろ過し、目的染料を単離する。

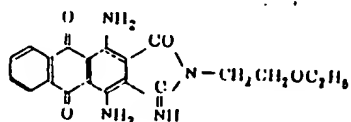
本発明によって得られる染料は合成繊維、とくにポリエステル系合成繊維を鮮明な緑青色に

染色するのに好適である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中、部とあるのは重量部である。

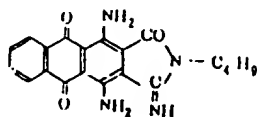
実施例 1

1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、p-トルエンスルホン酸-β-エトキシエチルエステル11.2部、炭酸カリウム8.0部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を80℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が12.0部(収率97.0%)得られた。



この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染める。
実施例 2

の混合物を90℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が10.6部(収率90.0%)得られた。



この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染める。
実施例 4

1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン10部、ニトロベンゼン20部、p-トルエンスルホン酸-β-フェノキシエチルエステル12.4部、炭酸カリウム6.8部、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド0.4部の混合物を80℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式

1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン10部、モノクロルベンゼン80部、p-トルエンスルホン酸-β-メトキシエチルエステル10.5部、炭酸カリウム8.0部、テトラブチルアンモニウムブロミド0.4部の混合物を80℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が11.7部(収率98.0%)得られた。

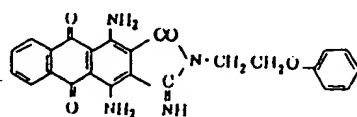


この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染める。

実施例 5

1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン10部、ニトロベンゼン20部、p-トルエンスルホン酸ブチルエステル11.2部、炭酸カリウム6.8部、テトラエチルアンモニウムクロリド0.7部

の染料が13.6部(収率98.0%)得られた。



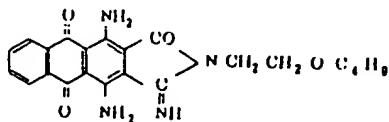
この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染める。

実施例 5

1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリル20.0部、水酸化カリウム4.1部、水1.5部、ジクロルベンゼン40部、メタノール60部の混合物を70℃で5時間保温した後、冷却する。p-トルエンスルホン酸-β-エトキシエチルエステル22.9部、炭酸カリウム8.0部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド1.4部を加え、この混合物を昇温し、メタノールを蒸留回収した後、85~90℃で6時間反応する。70℃に冷却してメタノール40部で希釈した後、冷却、ろ過、洗浄して乾燥する。実施例1に示したのと同じ染料が、24.9部(収率95.0%)得られた。

実施例 6

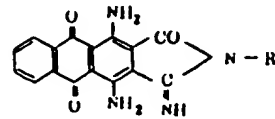
1,4-ジアミノアントラキノン-2,3-ジニトリル 20.0 部、水酸化カリウム 4.1 部、水 1.5 部、モノクロルベンゼン 50 部、ノタノール 60 部の混合物を 70℃ で 5 時間保温した後、冷却する。p-トルエンスルホン酸-ターブトキシエチルエステル 24.0 部、炭酸カリウム 12.0 部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 1.2 部を加え、この混合物を昇温し、ノタノールを蒸留回収した後、85～90℃ で 6 時間反応する。70℃ に冷却してノタノール 40 部で希釈した後、冷却、濾過、洗浄して乾燥すると下記構造式の染料が、26.9 部（収率 92.0%）得られた。



この染料は、合成繊維を鮮明な緑青色に染める。

実施例 7～15

前記実施例 1 において、アルキル化剤を下記のものに替えてそれぞれ同様に反応させることにより、次表に示す染料が得られる。



実施例 番号	アルキル化剤	R	ポリエステル上の 色調
7	p-トルエンスルホン酸イソプロピルエステル	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	緑青色
8	p-トルエンスルホン酸ヒドロキシエチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-
9	p-トルエンスルホン酸フェニルエチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-
10	p-トルエンスルホン酸フルフリルエステル	$-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7$	-
11	p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステル	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	-
12	p-トルエンスルホン酸エトキシエチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	-
13	ベンゼンスルホン酸-4-メトキシベンジルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4-$	-
14	ベンゼンスルホン酸アリルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-
15	ベンゼンスルホン酸ベンジロキシエチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	-